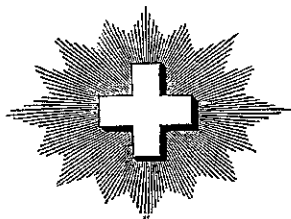


EIDGEN. AMT FÜR



GEISTIGES EIGENTUM

PATENTSCHRIFT

Veröffentlicht am 16. April 1928

Nr. **125468** (Gesuch eingereicht: 25. Mai 1926, 18 ¼ Uhr.) Klasse **36 o**
 (Prioritäten: Deutschland, 21. Juli, 6. August und 23. November 1925.)

708

HAUPTPATENT

Prof. Dr. Franz FISCHER und Dr. ing. Hans TROPSCH, Mülheim-Ruhr
 (Deutschland).

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches der höheren gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Hilfe von Katalysatoren.

Es ist bekannt, daß man die Oxyde des Kohlenstoffes durch katalytische Reduktion in Methan überführen kann (vergl. Sabatier, Die Katalyse in der organischen Chemie, Leipzig 1914, Seite 62 u. f.). Die dazu beste Temperatur ist je nach dem Katalysator verschieden. Es wurde nun gefunden, daß man ein Gemisch von gesättigten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen erhält, wenn man auf Oxyde des Kohlenstoffes wasserstoffhaltige Gase in Gegenwart von Katalysatoren bei einem Druck, der 2 Atmosphären nicht übersteigt, bei einer so niedrigen Temperatur einwirken läßt, bei der der Katalysator ein Kohlenwasserstoffgemisch liefert, das höchstens zu 80 % aus Methan besteht, und das Gemisch der gebildeten gesättigten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Reaktionsgemisch abtrennt.

Gegenüber bekannten Verfahren zur Herstellung höherer gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe aus den Oxyden des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mittelst

Katalysatoren unterscheidet sich das vorliegende insbesondere dadurch, daß hier kein so hoher Druck angewandt zu werden braucht wie bei jenen bekannten Verfahren. Zwar hat man auch schon vorgeschlagen, höhere Kohlenwasserstoffe auf katalytischem Wege bei einem Druck von 2 bis 25 Atmosphären herzustellen; dabei wird es aber für erforderlich gehalten, daß man von einem Gas ausgeht, welches außer Kohlenoxyd und Wasserstoff bereits niedrige Kohlenwasserstoffe wie C_2H_2 , C_2H_4 , CH_4 und dergleichen enthält, und es soll dann aus diesem Gasgemisch durch stufenweise Behandlung mit Katalysatoren bei stufenweise steigenden Temperaturen allmählich die Bildung immer höherer Komplexe von Kohlenwasserstoffen, ausgehend von den ursprünglich vorhandenen niedrigen Kohlenwasserstoffen, erhalten werden. Dieses Verfahren ist, wenn überhaupt, nur ausführbar bei Gegenwart von C_2H_2 , C_2H_4 und dergleichen und beruht insoweit auf den bekannten Feststellungen von Sa-

batier über die Bildung höherer Kohlenwasserstoffe aus C_2H_2 und C_2H_4 in Gegenwart von Wasserstoff und Katalysatoren. Denn wenn man Kohlenoxyd und Wasserstoff als Ausgangsmaterial annimmt, so kommt man bei Anwendung steigender Temperaturen nicht zu höheren, sondern im Gegenteil zu niedrigeren Kohlenwasserstoffen, nämlich im wesentlichen zu Methan. Die Anwendung der ungesättigten niedrigen Kohlenwasserstoffe als Ausgangsmaterial und die steigenden Temperaturen bei ihrer katalytischen Behandlung sind also notwendige und zusammengehörige Bedingungen dieses vorbeschriebenen Verfahrens, während für das Verfahren gemäß vorliegender Erfindung umgekehrt wesentlich ist, bei Temperaturen zu arbeiten, die niedriger liegen als die für die ausschließliche Bildung von Methan erforderlichen.

Das bei dem vorliegenden Verfahren gebildete Gemisch der gesättigten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe kann aus dem Reaktionsprodukt mit Hilfe von Waschölen, festen Adsorptionsmitteln, wie Silica Gel, aktiver Kohle usw., ferner durch Anwendung von Kälte, Druck usw., abgetrennt werden.

Ausführungsbeispiele:

1. Während ein Katalysator, bestehend aus einem Gemisch von Zinkoxyd und fein verteiltem Eisen beim Überleiten eines Gemisches von Kohlenoxyd und Wasserstoff bei $430^\circ C$ als Kohlenwasserstoff nur Methan liefert, bildet sich bei Anwendung einer Temperatur von $380^\circ C$ ein Kohlenwasserstoffgemisch, das zu 80 % aus Methan und zu 20 % aus höheren Homologen des Methans besteht. Geht man mit der Temperatur auf $300^\circ C$ zurück, so kehrt sich das Verhältnis des Methans zu den höheren Kohlenwasserstoffen um: Das Kohlenwasserstoffgemisch besteht nun zu 10 % aus Methan und zu 90 % aus einem Gemisch der gesättigten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe, das heißt aus einem Gemisch der mehrgliedrigen Paraffinkohlenwasserstoffe.

2. Als Katalysator wird fein verteiltes Kobalt angewandt, das durch Reduktion von Kobaltoxydul (nickelfrei) erhalten worden war. Das Ausgangsgas hatte folgende Zusammensetzung: 1,2 % CO_2 , 0,1 % O_2 , 71,9 % CO , 28,8 % H_2 , 4,0 % N_2 . Beim Arbeiten bei 400° und bei 350° wurde nur Methan erhalten. Senkt man die Temperatur auf 310° , so tritt Bildung eines Gemisches der höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe ein, das sich zum Teil in flüssiger Form abscheidet, zum Teil noch im Gas vorhanden ist. Die im Gas enthaltenen Kohlenwasserstoffe bestehen dann aus etwa 67 Vol. % Methan und 33 Vol. % von dessen Homologen. Arbeitet man bei 270° , so vermehrt sich das Gemisch der flüssigen Kohlenwasserstoffe, und auch das Gas enthält dann nur noch das Gemisch der höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe, jedoch keine nachweisbaren Mengen von Methan mehr.

3. Es wird derselbe Katalysator wie in Beispiel 2 verwendet. Das Ausgangsgas besteht aus 1,7 % CO_2 , 44,0 % CO , 50,1 % H_2 , 4,2 % N_2 . Beim Arbeiten bei 400° und bei 350° bildet sich nur Methan, bei 300° tritt ein flüssiges Gemisch von Kohlenwasserstoffen auf; die im Gas vorhandenen Kohlenwasserstoffe bestehen dann noch zu 50 Vol. % aus Methan. Bei 250° ist nur noch die Bildung des Gemisches der höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe zu beobachten.

4. Ein Katalysator, der gleiche Teile elementares Eisen und Kupfer enthält, hergestellt beispielsweise durch Vermischen äquivalenter Mengen von Eisen- und Kupfernitrat, Überführen der Nitrate in Oxyde und Reduzieren der Oxyde zu Metall, gibt beim Überleiten von Wassergas bei gewöhnlichem Druck bei Temperaturen über 400° nur Methan. Dicht unterhalb 400° kann man das Auftreten gemischter höherer Kohlenwasserstoffe eben bemerken, bei 350° bilden sich schon wesentliche Mengen davon, bei 300° scheidet sich ein Kohlenwasserstoffgemisch in flüssiger Form ab, im Gas ist aber noch Methan, bei 250° ist auch das Gas frei von Methan. Es tritt dann nur noch das Ge-

misch höherer hauptsächlich flüssiger aliphatischer Kohlenwasserstoffe auf.

5. Wird dem Kontakt gemäß Beispiel 4 etwa 2 % Kaliumcarbonat zugesetzt, so tritt eine noch stärkere Kondensation zu größeren Molekülen ein als sonst. Wiederum bildet sich zwar bei Temperaturen über 400° nur Methan, aber beim Senken der Temperatur bis zu 270° zeigt sich nicht nur keine Spur von Methan im Gas, sondern sogar die Menge der gasförmigen Homologen im Gemisch hat dann stark abgenommen; dafür enthält dieses Gemisch feste Bestandteile vom Charakter des Paraffins, die teilweise an den kälteren Teilen des Reaktionsrohres erstarren.

6. Ein Gas, bestehend aus 1 Volumteil Kohlenoxyd und 2 Volumteilen Wasserstoff wird bei 270° über einen aus Kobaltmetall und Zinkoxyd bestehenden Kontakt geleitet. Das Reaktionsgas enthält 24,2 Volumprozent des Gemischs der höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe neben Kohlenensäure, Wasserstoff und etwas Stickstoff.

7. Ein aus Kobaltnitrat und Chromoxyd hergestellter und bei 350° reduzierter Kontakt liefert mit gereinigtem Wassergas bei 340° und einer Strömungsgeschwindigkeit von zirka 5 Liter pro Stunde Kohlenwasserstoffe, bei denen das Verhältnis vom Methan zu seinen höhern Homologen gleich 1 : 0 ist. Es haben sich also keine Homologen, sondern nur Methan gebildet. Bei 290° ist das Verhältnis dem Gewichte nach wie 2 : 1; bei 270° ist es wie 1 : 3. Das Gewicht des Gemisches der gebildeten höheren Homologen beträgt also jetzt schon das Dreifache von dem des Methans.

Die nach allen Ausführungsbeispielen erhaltenen Reaktionsgase kann man durch aktive Kohle streichen lassen oder mit Öl auswachen und dann das absorbierte Gemisch der gesättigten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Dampf abblasen. So kann eine aus den Kohlenwasserstoffen bestehende Flüssigkeit gewonnen werden, während in dem Reaktionsgas die Kohlenwasserstoffe

größtenteils dampfförmig vorhanden sind. Gelegentlich scheidet sich auch ein Teil der Homologen des Methans direkt in flüssiger oder sogar fester Form aus dem Reaktionsgemisch ab. Die qualitative Zusammensetzung des erhaltenen Gemisches der gesättigten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe bleibt in allen Fällen die gleiche, hingegen kann je nach den besonderen Bedingungen des Einzelfalles die quantitative Zusammensetzung des Gemisches wechseln.

PATENTANSPRUCH:

Verfahren zur Herstellung eines Gemisches von gesättigten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man auf Oxyde des Kohlenstoffes wasserstoffhaltige Gase in Gegenwart von Katalysatoren bei einem Druck, der zwei Atmosphären nicht übersteigt, bei einer so niedrigen Temperatur einwirken läßt, bei der der Katalysator ein Kohlenwasserstoffgemisch liefert, das höchstens zu 80 % aus Methan besteht, und daß man das Gemisch der so gebildeten gesättigten höheren aliphatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Reaktionsgemisch abtrennt.

UNTERANSPRÜCHE:

1. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei Atmosphärendruck erfolgt.
2. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei wenig erhöhtem Druck erfolgt.
3. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung bei vermindertem Druck erfolgt.
4. Verfahren nach Patentanspruch, dadurch gekennzeichnet, daß ein Gemisch katalytisch wirkender Stoffe als Katalysator verwendet wird.

Prof. Dr. Franz FISCHER.

Dr. ing. Hans TROPSCH.

Vertreter: NAEGELI & Co., Bern.